

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-322277

(43) 公開日 平成6年(1994)11月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	LSY			
C 0 8 K 3/02	KAB			
5/52	KCB			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-109511

(22) 出願日 平成5年(1993)5月11日

(71) 出願人 000149561

大八化学工業株式会社

大阪府東大阪市長堂3丁目6番1号

(72) 発明者 松村 忠典

大阪府東大阪市長堂3丁目6番1号 大八
化学工業株式会社内

(72) 発明者 田中 良典

大阪府東大阪市長堂3丁目6番1号 大八
化学工業株式会社内

(72) 発明者 浅野 要一

大阪府東大阪市長堂3丁目6番1号 大八
化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 野河 信太郎

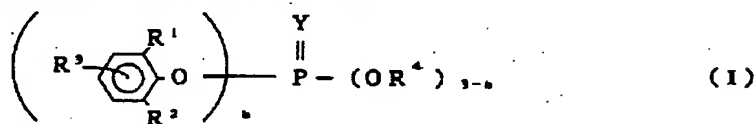
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 (a) 熱可塑性樹脂に、(b) 一般式 (I) *

* 【化1】



(式中 R¹ と R² は同一又は異なって、低級アルキル基、
R³ は水素原子又は低級アルキル基、R⁴ は炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素残基、Y は酸素原子又は硫黄原子、
n は 2 又は 3 を示す。) で示される芳香族ホスフェート又はチオホスフェート、(c) チタン酸化物および

(d) フッ素樹脂を配合してなる組成物。

【効果】 揮発性の少ない、熱変形温度を低下しない、
かつドリッピングのない、優れた難燃効果を有する。

【0028】

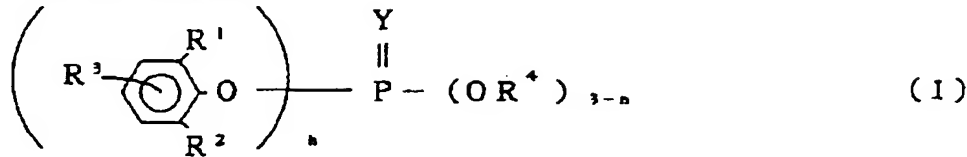
Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 熱可塑性樹脂に、

* (b) 一般式 (I)

* 【化1】



(式中R¹とR²は同一又は異なって、低級アルキル基、R³は水素原子又は低級アルキル基、R⁴は炭素数6～20の芳香族炭化水素残基、Yは酸素原子又は硫黄原子、nは2又は3を示す。)で示される芳香族ホスフェート又はチオホスフェート、

(c) チタン酸化物および

(d) フッ素樹脂を配合してなることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 (a) 成分100重量部に対し、(b) 成分0.1～100重量部の割合で配合される請求項1記載の組成物。

【請求項3】 (a) 成分100重量部に対し、(c) 成分0.1～10重量部と(d) 成分0.01～2.0重量部の割合で配合される請求項1又は2記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は難燃性熱可塑性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、芳香族ホスフェート又はチオホスフェート、チタン酸化物及びフッ素樹脂を配合した難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂に難燃性を付与するためには、樹脂成形時に難燃剤を混練する方法が採られている。用いる難燃剤としては無機化合物、有機燐化合物、有機ハロゲン化合物、ハロゲン含有有機燐化合物などがある。その中、難燃効果に優れているのは、有機ハロゲン化合物及びハロゲン含有有機燐化合物である。しかし、これらハロゲン含有化合物は、樹脂成形時に熱分解してハロゲン化水素を発生し、金型を腐食させたり、樹脂自身を劣化させ着色が起こる。また、火災などの燃焼に際してハロゲン化水素などの人体に有害なガスを発生するという問題もある。

【0003】ハロゲンを含まない難燃剤としては、無機化合物や有機燐化合物などがある。水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムに代表される無機化合物は、難燃効果が著しく低いため、多量に添加する必要がある、それにより樹脂本来の物性が損なわれるという欠点がある。

【0004】有機燐化合物は比較的良好な難燃効果が得られ、汎用されている。代表的な燐化合物としてトリフェニルホスフェート(TPP)、トリクレジルホスフェ

ート(TCP)がよく知られている。しかし、これらの化合物は揮発性が高く、樹脂の成形温度を下げてしまうなどの欠点がある。更に液体又は低融点固体であるため、樹脂混練時にブロッキングを起こしたり、ハンドリングが煩わしいなどの問題がある。そこで低揮発性で樹脂の物性を低下させない高融点粉体の融点の境界は限定されるものではないが、80℃以上の融点を持つ化合物が望まれている。

【0005】なお、特開昭63-295663号公報にはトリス(2,3,6-トリメチルフェニル)ホスフェートがポリフェニレンエーテル系樹脂の難燃剤として用いられている。さらに、CA104(7):143656Vにはトリス(2,4,6-トリメチルフェニル)チオホスフェートが記載されているが、難燃剤としての用途は開示されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来公知の難燃剤に見られる前述の如き欠点を解決すべく、低揮発性で樹脂本来の物性を低下させない難燃剤として、芳香族ホスフェート及びチオホスフェートに着目した。そして更に検討を進めた結果、一般式(I)芳香族ホスフェート又はチオホスフェート、チタン酸化物及びフッ素樹脂の組み合わせが、熱可塑性樹脂に対する難燃効果が優れていることを見出し、本発明の樹脂組成物に到達した。

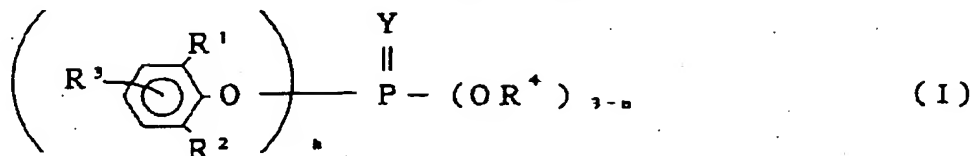
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、(a)熱可塑性樹脂に、(b)芳香族ホスフェート又はチオホスフェート、(c)チタン酸化物及び(d)フッ素樹脂を配合されてなるものである。

【0008】本発明の樹脂組成物の(a)成分として用いられる熱可塑性樹脂としては、塩素化ポリエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリブタジエン、スチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ACS樹脂、AS樹脂、ABS樹脂、変性ポリフェニレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルケトン類、ポリエーテルニトリル、ポリチオエーテルスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリカルボジイミド、液晶ポリマー、複合プラスチックなどがある。上記樹脂は1種以上が混合されて用いられてもよい。(b)成分として用い

られる芳香族ホスフェート及びチオホスフェートは、下記一般式 (I) :

* 【0009】
* 【化2】



(但し、式中R¹とR²は同一又は異なって、低級アルキル基を、R³は水素原子又は低級アルキル基を、R⁴は炭素数6~20の芳香族炭化水素残基を、YはO原子又はS原子を、nは2か3を示す。)で示される。

【0010】一般式 (I) 中のR¹、R²およびR³における低級アルキル基とは、炭素数1~4の直鎖又は分枝状アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル又はイソブチル基等を意味する。R⁴の炭素数6~20の芳香族炭化水素基とは、炭素数1~4個の低級アルキル基 (例えば、メチル又はエチル基) で置換されたフェニルまたはナフチル基を意味する。

【0011】一般式 (I) の芳香族ホスフェート又はチオホスフェートの好ましい具体例としては、トリス (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート、トリス (2, 4, 6-トリメチルフェニル) ホスフェート、トリス (2, 6-ジメチルフェニル) チオホスフェート、トリス (2, 3, 6-トリメチルフェニル) チオホスフェート、ビス (2, 6-ジメチルフェニル) クレジルホスフェート、ビス (2, 6-ジメチルフェニル) ナフチルホスフェートなどが挙げられる。これらの中でトリス (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェートとビス (2, 6-ジメチルフェニル) クレジルホスフェートが特に好ましい。

【0012】(b) 成分としての一般式 (I) の芳香族ホスフェートは、それ自体公知の方法で製造できるものである。例えば、芳香族モノヒドロキシ化合物とオキシ塩化燐とを反応させる方法、芳香族モノヒドロキシ化合物と三塩化燐とを反応させ、ついで酸化する方法がある。芳香族チオホスフェートも同様にして得ることができる。これらの方法で、一般式 (I) のn=1に相当する化合物、例えばジフェニル (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェートが副生した場合、その量が樹脂組成物の物性に影響が少ない範囲であれば、特に分離することなく、(b) 成分として用いることができる。

【0013】(b) 成分は、結晶性又は液状を示し、何れも本発明の組成物として用いることができる。また、(b) 成分の結晶性物質は、一般に85℃以上の比較的高い融点を示し、難燃剤として好適である。さらに(b) 成分は、(a) 成分の熱変形温度や物性の低下を実質的に与えない特徴を有する。

【0014】(c) 成分としてのチタン酸化物には、TiO、Ti₂O₃およびTiO₂が含まれ、TiO₂が好ま

しい。このチタン酸化物は、平均粒径0.4ミクロン以下 (好ましくは0.25ミクロン以下) の粉末であると難燃効果の付与に好結果を与えること、ならびに(b) 成分及び(d) 成分との組み合わせ使用により相乗的な難燃効果を与えることを見出している。

【0015】(d) 成分として用いられるフッ素樹脂は、主にドリップ防止効果を付与できる。具体的には、ポリ四フッ化エチレン樹脂 (PTFE)、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂 (FEP)、四フッ化エチレン-パーフロアルキルビニルエーテル共重合樹脂 (PFA)、四フッ化エチレン-エチレン共重合樹脂 (ETFE)、ポリ三フッ化塩化エチレン樹脂 (CTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 等が挙げられる。好ましいのはPTFEである。

【0016】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて各種添加剤、例えば他の難燃剤、酸化防止剤、充填剤、滑剤などを含有してもよい。なお、本発明の(b) 成分(c) 成分及び(d) 成分からなる難燃剤は、(a) 成分の熱可塑性樹脂と同様に熱硬化性樹脂にも使用できる。本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物における各成分の配合割合は、(a) 成分100重量部当り、(b) 成分0.1~100重量部、好ましくは5~50重量部、(c) 成分0.1~10重量部、好ましくは1.0~5.0重量部、および(d) 成分0.01~2.0重量部、好ましくは0.1~1.0重量部である。

【0017】本発明の樹脂組成物は、公知の方法、即ち(a) 成分の熱可塑性樹脂、(b) 成分、(c) 成分及び(d) 成分をブレンダー等により混合し、押出し機により熔融混練することにより得られ、更に成形することにより、難燃性の成形体を得られる。本発明に使用される難燃性熱可塑性組成物は、低揮発性で、熱変形温度を下げることなく、従来の有機燐系難燃剤単独では得られない優れた難燃効果を付与できる。

【0018】

【実施例】以下の実施例により、本発明を更に詳しく説明する。尚、特別の断りがない限り、添加部数は重量基準による値である。

【0019】合成例1

四つロフラスコに、攪拌機、滴下ロート、温度計、及び水スクラパーを連結したコンデンサーを取り付け、このフラスコに2, 6-キシレノール366g (3.0mo

10

20

30

40

50

1)、無水塩化アルミニウム6.1gを入れ、加熱混合した。反応液の温度が100℃に達した時点で、オキシ塩化リン153g(1.0mol)を約2時間かけて添加した。このとき発生した塩酸ガスは水スクラバーへ導いた。

【0020】オキシ塩化リン添加終了後、反応温度を徐々に230℃まで4時間かけて上昇させ、同温度にて2時間熟成後、300mmHg減圧下で8時間熟成を行い、反応を完結させた。反応終了後、酸洗浄・湯洗浄を行い、その後晶析させた。析出した結晶を濾過により分離し、メタノールで洗浄後、減圧乾燥を行い、白色の結晶性粉末が得られた。得られたトリス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェートは収量308g、収率は75%であった。ガスクロマトグラフィーによる結晶の純度は99%以上であり、融点137~138℃であった。これを化合物1とする。

【0021】合成例2

2,6-キシレノールに代えて、2,4,6-トリメチルフェノール409gを用いた事以外は、実施例1と同様にして、トリス(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフェートを得た。ガスクロマトグラフィーによる結晶の純度は99%以上であり、融点は108~109℃であった。これを化合物2とする。

【0022】合成例3

オキシ塩化リンに代えて、チオ塩化リン169gを用いた事以外は、実施例1と同様にして、トリス(2,6-ジメチルフェニル)チオホスフェートを得た。ガスクロマトグラフィーによる結晶の純度は99%以上であり、融点は97~98℃であった。これを化合物3とする。

【0023】実施例1~3

ABS樹脂30部、ポリカーボネート樹脂70部から成る樹脂に、合成例1~3で合成した芳香族ホスフェート又はチオホスフェートを夫々15部、二酸化チタン(粒径0.2 μ)4部及びフッ素樹脂0.4部を添加しミキサーで混合後、210℃に保持した押出し機を通して、コンパウンディングペレットを得た。このペレットを射出成形機に入れ、240℃で成形し、試験片を得た。この試験片を用いて難燃性及び熱変形温度を測定した。その結果を表1に示す。

10 【0024】実施例4

実施例1において、芳香族ホスフェートとして化合物1を、二酸化チタンとして0.3 μ の粒径のものを使用した事以外は、実施例1の操作を繰り返した。その結果を表1に示す。

【0025】比較例1

実施例1において、芳香族ホスフェートとしてTPPを使用し、二酸化チタン及びフッ素樹脂を使用しない事以外は、実施例1の操作を繰り返した。その結果を表1に示す。

20 【0026】比較例2

実施例1において、芳香族ホスフェートとして化合物1を、二酸化チタンとして0.5 μ の粒径のものを使用した事以外は、実施例1の操作を繰り返した。その結果を表1に示す。

【0027】比較例3

実施例1において、樹脂成分だけを用いて難燃剤を添加せずに実施例1の操作を繰り返した。

【0028】

【表1】

			実 施 例				比 較 例		
			1	2	3	4	1	2	3
配 合 組 成	(a)	PC ABS	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30
	(b)	化合物1 化合物2 化合物3 TPP	15 — — —	— 15 — —	— — 15 —	15 — — —	— — — 15	15 — — —	— — — —
	(c)	TiO ₂ 0.2μ 0.3μ 0.5μ	4 — —	4 — —	4 — —	— 4 —	— — —	— — 4	— — —
	(d)	フッ素樹脂	0.4	0.4	0.4	0.4	—	0.4	—
評 価	ドリップ性 難 燃 性		無 V-0	無 V-0	無 V-0	無 V-0	有 V-2	無 N.C.	N.C.
	熱変形温度(℃)		87	81	80	87	73	88	110
	成形時の 揮発ガス量*		○	○	○	○	×	○	○

〈難燃性〉

UL-94の試験法により、試験片の難燃性を判定した。難燃性V-0、V-1、V-2、及びHBの4種類に分類した。

〈熱変形温度〉

ASTM規格D-648に準じ、荷重18.6kg/cm²で測定した。

*) N. C. とは規格外を表す。

*) 成型時の揮発ガス量(目視)

○ ガス発生量が無し又は僅かである為、成型不良品が無い。

× ガス発生量が多い為、成型不良品の発生率が高い。

**) TPP:トリフェニルホスフェート

【0029】実施例5~7

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)オキサ
イド60部、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン40部から
成る樹脂に、合成例1~3で合成した芳香族ホスフェ
ート又はチオホスフェート各15部、二酸化チタン(粒
径0.2μ)4部及びフッ素樹脂0.4部を添加し、ミキ
サーで混合後、300℃に保持した押出し機を通して、
コンパウンディングペレットを得た。このペレットを射
出成形機に入れ、290~300℃で成形し、試験片を得
た。この試験片を用いて難燃性及び熱変形温度を測定
した。その結果を表2に示す。

【0030】実施例8

実施例5において、芳香族ホスフェートとして化合物1

を、二酸化チタンとして0.3μの粒径のものを使用し
た事以外は、実施例5の操作を繰り返した。その結果を
表2に示す。

【0031】比較例4

実施例5において、芳香族ホスフェートとしてTPPを
使用し、二酸化チタン及びフッ素樹脂を使用しない事以
外は、実施例5の操作を繰り返した。その結果を表2に
示す。

【0032】比較例5

実施例5において、芳香族ホスフェートとして化合物1
を、二酸化チタンとして0.5μの粒径のものを使用し
た事以外は、実施例5の操作を繰り返した。その結果を
表1に示す。

【0033】比較例6

実施例5において、樹脂成分だけを用いて難燃剤を添加
せずに同様の操作を繰り返した。

【0034】

【表2】

			実 施 例				比 較 例		
			5	6	7	8	4	5	6
配 合 組 成	(a)	PPO HI-ST	60 40	60 40	60 40	60 40	60 40	60 40	60 40
	(b)	化合物1 化合物2 化合物3 TPP	15 — — —	— 15 — —	— — 15 —	15 — — —	— — — 15	15 — — —	— — — —
	(c)	TiO ₂ 0.2μ 0.3μ 0.5μ	4 — —	4 — —	4 — —	— 4 —	— — —	— — 4	— — —
	(d)	フッ素樹脂	0.4	0.4	0.4	0.4	—	0.4	—
評 価	ドリップ性 難 燃 性		無 V-0	無 V-0	無 V-0	無 V-0	有 V-2	無 N.C.	N.C.
	熱変形温度 (°C)		121	119	116	120	109	120	133
	成 形 時 の 揮 発 ガ ス 量		○	○	○	○	×	○	○

〈難燃性〉

UL-94の試験法により、試験片の難燃性を判定した。難燃性V-0、V-1、V-2、及びHBの4種類に分類した。

〈熱変形温度〉

ASTM規格D-648に準じ、荷重18.6kg/cm²で測定した。

*) N. C. とは規格外を表す。

*) 成型時の揮発ガス量 (目視)

○ ガス発生量が無し又は僅かである為、成型不良品が 30 無い。

× ガス発生量が多い為、成型不良品の発生率が高い。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、熱可塑性樹脂に、特定の芳香族ホスフェート又はチオホスフェート、粒径が0.4μ以下の二酸化チタン及びフッ素樹脂を配合することにより、揮発性の少ない、熱変形温度を低下させない、ドリッピングの無い、より優れた難燃効果を有する難燃性熱可塑性樹脂を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 波多 悟

大阪府東大阪市長堂3丁目6番1号 大八
化学工業株式会社内